云 南 植 物 研 究 1992; **14** (2): 211—214
Acta Botanica Yunnanica

昆明山海棠根的乌索烷型三萜

张宪民 王传芳 吴大刚*
(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

摘要 从昆明山海棠 (*Tripterygium hypoglaucum*) 根的乙醇提取物乙酸乙酯可溶部分中分离得到 3 个乌索烷型三萜化合物: Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ。经光谱及化学方法鉴定, Ⅰ为一新三萜化合物: 〔3−oxo−22α−hydroxy−ursan−12−en−30−oic acid (30, 22α)−lactone〕, 命名为山海棠内酯 (hypoglaulide)。Ⅱ为雷公藤三萜酸 C (triptotriterpenic acid C), Ⅲ为黑蔓酮酯甲 (regelin)。这 3 个化合物都是首次从昆明山海棠中得到。

关键词 昆明山海棠; 三萜; 山海棠内酯; 雷公藤三萜酸 C; 黑蔓酮酯甲

THE URSANE TYPE TRITERPENES FROM ROOT OF TRIPTERYGIUM HYPOGLAUCUM

ZHANG Xian−Ming, WANG Chuan−Fen, WU Da−Gang*
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract A new ursane type triterpene compound, 3−oxo−22α−hydroxy− ursan−12−en−30−oic acid (30, 22α)−lactone named hypoglaulide (1), and two known compounds, triptotriterpenic acid C (Ⅱ) and regelin (Ⅲ), were isloated from the ethyl acetate soluble fraction of the alcohol extract of the root of *Tripterygium hypoglaucum* (Lévl.) Lévl. ex Hutch. by the means of column chromatography. Their structures were established on the basis of spectral and chemical methods.

Key words *Tripterygium hypoglaucum;* Triterpene; Hypoglaulide; Triptotriterpenic acid C; Regelin

继我们对昆明山海棠 (*Tripterygium hypoglaucum*) 化学成分的研究, 最近从其根的乙醇提取物乙酸乙酯可溶部分中, 经硅胶柱层析, 石油醚−乙酸乙酯梯度洗脱, 分离得到 3 个化合物: Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ。经核磁共振谱及质谱确定其结构类型为乌索烷型五环三萜化合物。经进一步光谱及化学分析, 鉴定了其化学结构, Ⅰ为一种新的三萜内酯酮〔3−oxo−22α−hydroxy−ursan−12−en−30−oic acid (30, 22α)−lactone〕, 命名为山海棠内酯 (hypoglaulide), Ⅱ为雷公藤三萜酸 C (triptotriterpenic acid C), Ⅲ为黑蔓酮酯甲

1991年7月收稿, 同年9月定稿。
* 通讯联系人

(regelin)。这 3 个化合物都是首次从昆明山海棠中分离得到。

Ⅰ 三氯甲烷-甲醇结晶，为无色针状结晶。熔点 241—245℃。红外光谱无羟基吸收峰，1775，1700 cm^{-1} 显示有两个羰基吸收峰，而且 1775 cm^{-1} 吸收峰提示有 γ-内酯存在。质谱确定分子量为 452，符合 $C_{30}H_{44}O_3$。RDA 开裂表明 A 环有一羰基，DE 环有一内酯基团。核磁共振谱分析：碳谱上双键化学位移值为 126.90，137.16 ppm。氢谱上 H-18 为双峰（2.3 ppm）表明为乌索烷型五环三萜。核磁共振氢谱显示有 7 个甲基信号，其中有 6 个单峰（0.82，0.95，0.97，1.03，1.05，1.13，$6CH_3$，s），有一个双峰（1.0，d，J=6.8Hz），可知羧基在 E 环上，即 C-30 的羧基与 C-22 位上的羟基组成内酯。为了进一步证实，将Ⅰ内酯环水解，然后甲基化。产物经核磁共振氢谱和红外光谱确定为黑蔓酮酯甲（regelin）。Ⅰ为一种新化合物，命名为山海棠内酯(hypoglaulide)。

Ⅱ 乙酸乙酯-石油醚结晶，为无色针状结晶，熔点 246—249℃。红外光谱在 3450，3330 cm^{-1} 有吸收，提示有羟基存在。1700 cm^{-1} 吸收峰表明有羰基存在。核磁共振谱分析为乌索烷型五环三萜。质谱测定分子量为 472，符合 $C_{30}H_{48}O_4$。RDA 开裂表明 AB 环有一羟基，E 环上有一羟基和一羧基。核磁共振氢谱表明有 6 个甲基与季碳相连（0.79，1.0，1.1，1.2，1.2，1.3，$6CH_3$，s），有一个甲基与叔碳相连 1.18 ppm (3H，d，J=6.1Hz)，提示 C-29 或 C-30 位被氧化为羧基。将Ⅱ经酸催化脱水后得到内酯化合物。其红外光谱显示羰基吸收峰移到 1770 cm^{-1} 处（五元环内酯）。确定 E 环上的羧基在 C-30 位上，羟基在 C-22 位上。与文献对照，Ⅱ与雷公藤三萜酸 C (triptotriterpenic acid C) 完全一致[1]。

Ⅲ 甲醇结晶，为无色颗粒状结晶。熔点 220—222℃。红外光谱在 3360 cm^{-1} 有吸收，表明有羟基。1710，1700 cm^{-1} 吸收显示有羰基。核磁共振谱分析为乌索烷型三萜，质谱显示分子量为 484，符合 $C_{31}H_{48}O_4$。RDA 开裂表明 A 环有一羰基，E 环有一

羟基和一甲酯基团。核磁共振氢谱显示甲酯的化学位移值为 3.68 ppm，大于 3.60 ppm，证明羧基不在 C–28 位上。氢谱对各甲基的指定也支持羰基在 C–30 位上。Ⅰ的甲酯化产物与Ⅲ相同（混合熔点，红外对照，薄层对照）。Ⅲ的光谱数据和理化性质均与黑蔓酮酯甲（regelin）一致[2]。

表 1. 化合物Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ的 ^{13}C NMR 数据

Table 1. ^{13}C NMR data of compounds Ⅰ，Ⅱ and Ⅲ

C	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	C	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
1	39.44	39.42	39.52	17	36.67	37.34	36.80
2	34.08	26.71	32.60	18	52.4	58.43	58.25
3	217.00	78.26	216.08	19	32.89	34.98	34.94
4	47.30	39.53	47.45	20	43.69	34.98	34.94
5	55.14	55.88	55.32	21	25.83	34.94	34.42
6	19.70	18.94	19.87	22	85.37	77.83	77.36
7	32.89	33.36	34.46	23	22.84	28.93	23.62
8	39.65	40.60	40.39	24	21.44	17.24	21.70
9	46.71	48.23	47.17	25	15.63	16.10	15.47
10	36.79	39.42	39.69	26	17.13	16.73	16.94
11	23.77	23.90	23.67	27	24.79	23.90	25.21
12	126.90	125.66	125.54	28	26.88	24.40	26.77
13	137.16	139.36	139.13	29	22.17	19.20	18.75
14	42.87	43.15	43.12	30	180.42	178.42	176.09
15	25.86	28.23	26.49	31			51.44
16	24.95	21.55	21.32				

实验部分

熔点在 XRC–1 显微熔点测定仪上测定，温度计未校正。红外光谱用 Pekin–Elmer–577 测定，KBr 压片。质谱用 Finnigan–4510 测定，EI–MS，70eV。核磁共振谱使用 Brucker AM–400 测定，TMS 为内标。化学位移 δ 值，以 ppm 为单位。柱层析用青岛海洋化工厂产 200—300 目层析硅胶，薄层层析用西德 MERCK 公司产 Kiesel gel $60F_{254}$（Pro–coated）和 $RP-18F_{254}$（Pre–coated）。1% 香兰素–浓硫酸作显色剂，显色条件：80℃加热。

提取分离 干燥的昆明山海棠根粉 20 kg 经工业乙醇加热回流提取，减压回收乙醇得乙醇提取物，经乙酸乙酯浸泡渗滤得乙酸乙酯可溶部分（185g）。经硅胶柱层析（10：1，硅胶：样品）分离，石油醚–乙酸乙酯（5：1，3：1，1：1）梯度洗脱，TLC 对照，合并相应的馏分，进一步柱层析纯化后，得到 3 个化合物，Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ。它们的得率分别为 0.005%，0.007%，0.001%。Ⅰ用三氯甲烷–甲醇结晶，Ⅱ用石油醚–乙酸乙酯结晶，Ⅲ用甲醇结晶。

化合物Ⅰ 无色针状结晶，mp 241—245℃. IR$\nu_{max}^{KBr}$$cm^{-1}$：2960, 2940, 1775, 1700, 1450, 1380, 1360, 1310, 1180, 1160, 1075, 1025, 960. MS m／z 452 $(M)^+$, 437(M–15), 406(M–46), 246(基峰), 231(246–15), 218(246–28), 206, 205, 185, 173, 159, 145, 133, 119. ^1H NMR (C_5D_5N) δ：0.82, 0.95,

0.97, 1.03, 1.05, 1.13($6CH_3$, s), 1.0(3H, d, J=6.8Hz, H−29), 2.3(1H, d, J=4Hz, H−18), 2.5(4H, m), 4.2(1H, d, J=5.2Hz, H−22), 5.27(1H, m, H−12).

化合物Ⅱ 无色针状结晶，mp 246—249℃. IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3450, 2960, 2940, 1700, 1450, 1380, 1280, 1180, 1050. MS m/z 472 $(M)^+$, 457(M−15), 454(M−18), 439(M−15−18), 421(M−15−18−18), 231(246−15), 213(231−18), 208, 207, 201(246−45), 190(208−18), 175(190−15), 133, 120(基峰). ^{1}H NMR (C_5D_5N) δ: 0.79, 1.0, 1.1, 1.2, 1.2, 1.3($6CH_3$, s), 1.18(3H, d, J=6.1Hz, H−29), 2.2(1H, d, J=4Hz, H−18), 3.4(1H, m, H−3), 3.7(1H, m, H−22), 5.29(1H, m, H−12).

内酯化反应：取 100mgⅡ，加入 5 ml 乙醇，3 ml 浓盐酸，室温放置数天，经薄层层析检验，大部分样品已发生反应。Rf 值大于Ⅱ，产物Ⅳ经柱层析纯化后，质谱测定分子量为 454，RDA 开裂特征碎片峰为 208，246，其余碎片峰与Ⅱ裂解方式相似。

化合物Ⅲ 无色针状结晶，mp 220—222℃. IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3360, 2960, 1710, 1700, 1450, 1350, 1280, 1260, 1245, 1190, 1160, 1100. MS m/z 484 $(M)^+$, 469(M−15), 466(M−18), 451(M−15−18), 452(M−32), 278, 260(278−18), 246(278−32), 218(278−60), 206, 205, 201(260−59), 200(260−60), 185, 173, 145, 133, 120(基峰). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.92, 0.95, 0.96, 1.03, 1.05, 1.12($6CH_3$, s), 1.0(3H, d, J=6.1Hz), 2.2(1H, d, J=4Hz, H−18), 2.56(2H, m), 3.6(1H, m, H−22), 3.68(3H, s, OCH_3), 5.26(1H, dd, J_1=3.2Hz, J_2=1Hz, H−12).

化合物Ⅰ的转化 取 100 mg Ⅰ溶于 10 ml 甲醇中，加入 50 mg 甲醇钠。加热回流四小时，冷后加入碘甲烷 5 ml，室温下搅拌。产物经硅胶柱层析分离纯化，甲醇结晶，得 20 mg 反应产物，经 co−TLC, co−mps, IR，^{1}H NMR 对照确定为Ⅲ（黑蔓酮酯甲）。

致谢 全部光谱由我所植化室仪器组测定。

参考文献

〔1〕张崇璞，张永刚，郑启泰等. 雷公藤三萜酸C的分离与结构鉴定. 药学学报 1989; **24** (3): 225—228

〔2〕Hitosh Hori, Guo−Mao Pamg, Kenzo Karimaya et al. Isolation and structure of regelin and regelinol, new antitumor utsene−type triterpenoides from Tripterygium regelii. *Chem Pharm Bull* 1987; **35**(5): 2125—2128